ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ, 2022, том 56, № 6, с. 421–432

ФОТОНИКА

УДК 544.774.4:544.522.121.3

КИНЕТИКА БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ МЕЖДУ ПЛОТНОУПАКОВАННЫМИ НАНОКРИСТАЛЛАМИ InP/ZnS

© 2022 г. Д. К. Юлдашева[a, b], Д. Н. Певцов[a, c], А. В. Гадомская[a, c], С. А. Товстун[a, c, *]

[a]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, проспект академика Семенова, д. 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия*

[b]*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова", Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Ленинские горы, д. 1, строение 51, ГСП-1, Москва, 119991 Россия*

[c]*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)", Институтский пер., д. 9, Долгопрудный, Московская обл., 141701 Россия*

**E-mail: tovstun@icp.ac.ru*

Поступила в редакцию 12.07.2022 г.
После доработки 13.07.2022 г.
Принята к публикации 13.07.2022 г.

После импульсного возбуждения плотноупакованных коллоидных квантовых точек возникающие при этом экситоны начинают блуждание по отдельным наночастицам за счет эффекта фёрстеровского безызлучательного переноса энергии. Из-за неоднородного уширения это приводит к зависимости положения пика времяразрешенного спектра флуоресценции от времени. В данной работе выведена формула для начальной скорости этого процесса. Кроме того, получена оценка характеристического времени релаксации для гипотетического равновесного больцмановского распределения экситонов по частицам ансамбля. Для типичных неоднородных уширений это время оказывается настолько большим, что фактически равновесие недостижимо. Полученные теоретические результаты были апробированы на коллоидных нанокластерах и тонких пленках наночастиц InP/ZnS.

Ключевые слова: коллоидные квантовые точки, фосфид индия, фёрстеровский безызлучательный перенос энергии, неоднородное уширение, кинетика релаксации

DOI: 10.31857/S0023119322060183

ВВЕДЕНИЕ

Плотноупакованные коллоидные квантовые точки (ККТ) часто рассматриваются как перспективный материал для многих оптоэлектронных приложений [1]. Небольшое расстояние между наночастицами в таких материалах приводит к тому, что возникающий при поглощении фотона экситон может мигрировать между ККТ за счет фёрстеровского безызлучательного переноса энергии (FRET). На этот процесс существенное влияние оказывает неоднородное уширение, возникающее вследствие полидисперсности частиц в сочетании с квантово-размерным эффектом. Экситон переносится между частицами преимущественно в направлении уменьшения энергии, то есть от меньших частиц к большим. Во времяразрешенном эксперименте это можно наблюдать как непрерывный сдвиг спектра флуоресценции в длинноволновую область после импульсного возбуждения. В стационарном эксперименте это проявляется как красный сдвиг спектра флуоресценции при переходе от неагрегированных частиц к агрегированным.

При блуждании экситона между наночастицами параллельно происходят их излучательная и безызлучательная релаксации. Если константа скорости какого-либо из этих процессов сравнима или больше константы скорости FRET, то среднее количество прыжков экситона между частицами будет невелико. Поэтому в этом случае миграция экситонов вряд ли может иметь какое-то прикладное значение. Однако добиться малости констант скоростей изучательной и безызлучательной релаксаций по сравнению с константой скорости FRET вполне реально: для этого лишь нужно обеспечить достаточно малое расстояние между частицами и почти полностью подавить мерцание флуоресценции (блинкинг). Необходимость малого расстояния очевидным образом следует из формулы Фёрстера. Необходимость подавления блинкинга обусловлена тем, что перенос экситона на нефлуоресцирующие частицы приводит к окончанию процесса его миграции. Условие малости межчастичного расстояния обычно выполняется автоматически даже при использовании обычных органических лигандов с

длиной около 1 нм. Полное же подавление блинкинга в настоящее время представляет определенную трудность. Поэтому эффективный перенос экситонов по ансамблю плотноупакованных ККТ на большие расстояния является пока трудноосуществимой задачей. Однако это не исключает возможности экспериментального изучения явления самого по себе, поскольку даже в условиях, когда большинство экситонов распадается спустя небольшое время после возбуждения, оставшиеся все еще дают измеримый вклад во флуоресценцию. Таким образом, регистрируя кинетику положения пика спектра флуоресценции после импульсного возбуждения, в принципе можно изучать кинетику уменьшения энергии экситона в результате его миграции между частицами. Из имеющихся по этой теме работ [2–7] видно, что энергия экситона, действительно, уменьшается в результате его миграции между частицами, а также что с течением времени этот процесс существенно замедляется. Однако остается неясным, насколько близко удается экситону подходить к равновесному тепловому распределению за то время, через которое его излучательный распад еще возможно экспериментально наблюдать. Кроме того, отсутствуют теоретические формулы, по которым характеристики этих процессов можно было бы оценивать количественно. В данной работе проведены соответствующие расчеты и получены экспериментальные данные на примере ККТ фосфида индия с тонкой оболочкой сульфида цинка. Рассмотрено два вида плотноупакованных ансамблей наночастиц: нанокластеры в растворе, получаемые методом контролируемого осаждения, и тонкие пленки на стеклянных подложках, получаемые методом растекания капли на вращающейся подложке.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В этом разделе приведены несколько новых теоретических результатов, полезных для понимания времяразрешенных спектров агрегированных и неагрегированных ККТ.

Скорость сдвига спектра люминесценции неагрегированных ККТ после импульсного возбуждения

Для обычных флуорофоров, то есть свободных от неоднородного уширения и имеющих вполне определенные излучательную и безызлучательную константы, спектр флуоресценции после импульсного возбуждения не меняется со временем: наблюдается лишь экспоненциальное затухание свечения. Для ККТ этого может не иметь места.

Рассмотрим следующую простую модель. Пусть есть ансамбль невзаимодействущих ККТ, каждая из которых характеризуется своей тройкой чисел: положением пика спектра флуоресценции λ_0, излучательной константой $k_\text{г}$ и обратным временем жизни флуоресценции k_Σ. Пусть эти тройки чисел распределены нормально со средними $\langle\lambda_0\rangle$, $\langle k_\text{г}\rangle$ и $\langle k_\Sigma\rangle$, стандартными отклонениями $\delta\lambda_0$, $\delta k_\text{г}$ и δk_Σ и коэффициентами корреляции $r(k_\Sigma, k_\text{г})$, $r(k_\text{г}, \lambda_0)$ и $r(k_\Sigma, \lambda_0)$. Пусть стандартные отклонения малы по сравнению со средними. Пусть вероятность находится в возбужденном состоянии в начальный момент времени для всех частиц ансамбля одинакова. Пусть спектр флуоресценции всех частиц имеет форму гауссиана с некоторым стандартным отклонением. Тогда усреднив этот спектр по указанному нормальному распределению, найдя зависимость положения пика этого усредненного спектра от времени, $\lambda_\text{peak}(t)$, и разложив эту зависимость в ряд Тейлора по малым стандартным отклонениям до второго порядка, получим

$$\lambda_\text{peak}(t) = \langle\lambda_0\rangle + \frac{\delta k_\text{г}\delta\lambda_0 r(k_\text{г},\lambda_0)}{\langle k_\text{г}\rangle} - r(k_\Sigma,\lambda_0)\delta k_\Sigma\delta\lambda_0 t. \quad (1)$$

Выражение (1) дает зависимость положения пика спектра флуоресценции ансамбля невзаимодействующих ККТ от времени после импульсного возбуждения. Из выражения (1) видно, что когда неоднородное уширение равно нулю, пик флуоресценции в любой момент времени находится в точке $\langle\lambda_0\rangle$, как и должно быть. Когда неоднородное уширение не равно нулю, возможно два эффекта. Во-первых, если коэффициент корреляции между излучательной константой и положением пика спектра флуоресценции не равен нулю, то положение пика спектра флуоресценции в начальный момент времени немного отличается от $\langle\lambda_0\rangle$. Во-вторых, если коэффициент корреляции между обратным временем жизни и положением пика спектра флуоресценции не равен нулю, то пик спектра флуоресценции будет линейно сдвигаться со временем. Наклон этой зависимости дается формулой

$$\frac{d\lambda_\text{peak}}{dt} = -r(k_\Sigma,\lambda_0)\delta k_\Sigma\delta\lambda_0 \equiv r(\tau,\lambda_0)\frac{\delta\tau}{\langle\tau\rangle^2}\delta\lambda_0, \quad (2)$$

где $r(\tau, \lambda_0)$ есть коэффициент корреляции между временем жизни τ и положением экситонного пика λ_0, $\delta\tau$ есть стандартное отклонение времени жизни, $\langle\tau\rangle$ есть среднее время жизни. Далее в теоретических выкладках будем полагать, что $r(\tau, \lambda_0) = 0$.

Скорость сдвига спектра люминесценции агрегированных ККТ в начальный момент после импульсного возбуждения

Этот раздел является развитием теории FRET между плотнопакованными ККТ, предложенной в работе [8]. Тогда ее целью было нахождение стационарных спектров флуоресценции агрегирован-

ных ККТ. Сейчас мы дополним ее возможностью вычисления скорости сдвига спектра люминесценции сразу после импульсного возбуждения.

Рассмотрим ансамбль ККТ, в котором каждая частица характеризуется своим числом ν_0 – положением максимума экситонного пика в спектре поглощения в шкале обратных длин волн. Пусть величины ν_0 распределены нормально с плотностью вероятности

$$\theta(\nu_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\delta\nu_0^2}}\exp\left(-\frac{(\nu_0 - \langle\nu_0\rangle)^2}{2\delta\nu_0^2}\right), \quad (3)$$

где $\delta\nu_0$ и $\langle\nu_0\rangle$ есть стандартное отклонение и среднее величины ν_0 соответственно. Пусть экситонный пик в спектре поглощения частиц имеет гауссову форму:

$$\sigma(\nu, \nu_0) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{2\delta\nu^2}\right), \quad (4)$$

где $\sigma(\nu, \nu_0)$ есть сечение поглощения частицы с пиком при ν_0 как функция обратной длины волны ν, σ_0 есть сечение поглощения в максимуме экситонного пика (одинаковое для всех частиц), $\delta\nu$ есть ширина линии поглощения в терминах стандартного отклонения (одинаковая для всех частиц). Пусть никакого другого поглощения в окрестности экситонного пика у частиц нет, но при этом они должны обладать одинаковым ненулевым поглощением в коротковолновой области спектра, где их можно равномерно возбуждать.

Будем предполагать, что $\delta\nu \ll \langle\nu_0\rangle$ и $\delta\nu_0 \ll \langle\nu_0\rangle$. Это позволяет пренебрегать в выкладках отличием предэкспонент от констант и распространять в интегралах пределы интегрирования до бесконечности.

Из уравнения (4) и соотношения Кеннарда–Степанова в пренебрежении предэкспоненциальными множителями следует, что спектры люминесценции рассматриваемых частиц должны быть гауссовыми функциями:

$$F(\nu, \nu_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\delta\nu^2}}\exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0 + \Delta_{SS})^2}{2\delta\nu^2}\right), \quad (5)$$

где Δ_{SS} есть стоксов сдвиг, для которого справедливо равенство

$$\Delta_{SS} = \frac{\delta\nu^2}{k_B T/(hc)}, \quad (6)$$

где h есть постоянная Планка, c есть скорость света, k_B есть постоянная Больцмана, T есть абсолютная температура [2–6, 8]. При температуре 298.15 K входящая в формулу (6) величина $k_B T/(hc)$ равна 207.22 см$^{-1}$.

В сделанных предположениях форма экситонного пика в спектре поглощения всего ансамбля частиц дается интегралом от произведения функций (3) и (4). В результате такого интегрирования получается гауссиан со средним $\langle\nu_0\rangle$ и стандартным отклонением, равным корню из суммы квадратов величин $\delta\nu$ и $\delta\nu_0$. Аналогично, форма спектра люминесценции всего ансамбля частиц, когда они не агрегированы, дается интегралом от произведения функций (3) и (5). В результате получается гауссиан той же ширины, но с максимумом при $\langle\nu_0\rangle - \Delta_{SS}$.

Когда частицы агрегированы, между ними возможен фёрстеровский безызлучательный перенос энергии. Подставляя спектры (4) и (5) в формулу Фёрстера, можно получить в пренебрежении предэкспонентами, что

$$\omega(\nu_{0d}, \nu_{0a}) = \omega_0 \exp\left(-\frac{(\nu_{0a} - \nu_{0d} + \Delta_{SS})^2 - \Delta_{SS}^2}{4\delta\nu^2}\right), \quad (7)$$

где ν_{0d} и ν_{0a} есть положения максимумов спектров поглощения донора и акцептора соответственно, а ω_0 есть константа скорости FRET между контактирующими частицами с одинаковыми параметрами ν_{0d} и ν_{0a}. В формулу (7) расстояние между донором и акцептором не входит: она записана только для пары контактирующих частиц. При выводе формулы предполагается, что излучательные времена всех частиц одинаковы. Кроме того, на основании того, что дипольные моменты перехода коллоидных квантовых точек обычно имеют более одного направления, множитель, учитывающий взаимную ориентацию дипольных моментов перехода, при выводе полагается константой.

Будем предполагать, что рассматриваемые частицы подвержены мерцающей флуоресценции. Для учета этого явления будем считать, что флуоресцировать способна лишь некоторая доля частиц. Обозначим эту долю символом f_{ON}. Пусть те частицы, которые способны флуоресцировать, имеют распределение времен жизни флуоресценции τ с плотностью вероятности $\zeta(\tau)$. Пусть случайные величины ν_0 и τ независимы. Тогда плотность распределения частиц по паре величин ν_0 и τ будет являться произведением $\theta(\nu_0)\zeta(\tau)$.

При детальном моделировании FRET по ансамблю плотноупакованных ККТ необходимо учитывать пространственное расположение частиц и для каждой их них вводить свои параметры. Однако такой подход при аналитическом рассмотрении вряд ли может быть продуктивен. Поэтому далее для упрощения будем считать, что FRET происходит не между частицами, а между сортами частиц, определяемыми величинами ν_0 и τ. В связи с этим введем в рассмотрение функцию $p(\nu_0, \tau, t)$ – плотность вероятности обнаружить экситон на частице с параметрами ν_0 и τ в момент времени t после импульсного возбуждения одной случайно выбранной частицы ансамбля. Задача

Коши для нахождения этой функции формулируется следующим образом:

$$\frac{\partial p(\nu_0,\tau,t)}{\partial t} = \frac{-1}{\tau} p(\nu_0,\tau,t) + \\ + N_{\text{eff}} \iint \begin{pmatrix} f_{\text{ON}}\omega(\nu_1,\nu_0)\theta(\nu_0)\zeta(\tau)p(\nu_1,\tau_1,t) - \\ -\omega(\nu_0,\nu_1)\theta(\nu_1)\zeta(\tau_1)p(\nu_0,\tau,t) \end{pmatrix} d\nu_1 d\tau_1, \quad (8)$$

$$p(\nu_0,\tau,0) = f_{\text{ON}}\theta(\nu_0)\zeta(\tau), \quad (9)$$

где N_{eff} есть эффективное среднее число ближайших соседей частицы в упаковке. В случае плотной упаковки наночастиц количество ближайших соседей равно 12. Но за счет того, что перенос энергии возможен не только на ближайшие частицы, но и в соответствии с формулой Фёрстера на более дальние, для плотной упаковки оказывается, что $N_{\text{eff}} = 14.45$ [8]. Более реалистичной представляется так называемая случайная рыхлая упаковка, для которой среднее количество ближайших соседей равно шести [9]. Эта упаковка не имеет строгого общепринятого определения. Для варианта этой упаковки, описанного в работе [9], мы численно получили, что $N_{\text{eff}} = 9.4$.

Функция $p(\nu_0, \tau, t)$ может быть использована для вычисления спектра люминесценции агрегированных частиц после импульсного возбуждения:

$$F_{\text{agg}}(\nu,t) \propto \iint p(\nu_0,\tau,t) F(\nu,\nu_0) d\nu_0 d\tau. \quad (10)$$

На основе уравнений (8)–(10) можно найти производную от положения средней обратной длины волны спектра люминесценции агрегированных частиц в момент сразу после импульсного возбуждения:

$$\frac{d}{dt}\left.\frac{\int \nu F_{\text{agg}}(\nu,t)d\nu}{\int F_{\text{agg}}(\nu,t)d\nu}\right|_{t=0} = -\omega_0 N_{\text{eff}}(f_{\text{ON}}+1)\times \\ \times \frac{\delta\nu\delta\nu_0^2\Delta_{\text{SS}}}{2\left(\delta\nu^2+\delta\nu_0^2\right)^{3/2}} \exp\left(\frac{\Delta_{\text{SS}}^2\delta\nu_0^2}{4\left(\delta\nu^2+\delta\nu_0^2\right)\delta\nu^2}\right). \quad (11)$$

Как видно из уравнения (11), скорость сдвига спектра при $t = 0$ не зависит от распределения времен жизни, но зависит от доли люминесцирующих частиц f_{ON}. На первый взгляд, это может показаться противоречивым, поскольку можно всегда формально считать, что $f_{\text{ON}} = 1$ и вводить в распределение времен дельта-функцию при $\tau = 0$, которая будет эмулировать ситуацию $f_{\text{ON}} \neq 1$. Однако с экспериментальной точки зрения всегда есть некоторое временное разрешение прибора, которое делает невозможным измерение функции $\zeta(\tau)$ при слишком малых τ. Поэтому фактически формула (11) должна применяться не к формальной точке $t = 0$, а к минимально возможному времени, для которого экспериментальная установка способна что-либо достоверно измерить. При этом частицы с меньшими временами должны трактоваться как нелюминесцирующие.

Заметим, что хотя формула (11) выведена для средней обратной длины волны возбуждения, ее также можно использовать и для положения максимума спектра, поскольку в случае гауссовых функций это одно и то же.

Доля состояний, эффективно занимаемых в равновесии

Пусть имеется ансамбль плотноупакованных ККТ с неоднородным уширением. Пусть связанное с этим неоднородным уширением распределение возможных энергий экситона является гауссовым со средним E_0 и стандартным отклонением σ_E:

$$\rho(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_E^2}} \exp\left(\frac{-(E-E_0)^2}{2\sigma_E^2}\right). \quad (12)$$

Предположим, что при диффузионном блуждании экситона по рассматриваемому ансамблю ККТ достигается равновесное больцмановское распределение вероятностей обнаружить экситон на той или иной конкретной наночастице. Найдем эффективную долю частиц, доступную для диффузионного блуждания экситона в состоянии равновесия, χ.

Соответствующая распределению (12) статистическая сумма равна

$$Z = \int \rho(E) e^{-\beta E} dE = \exp\left(\frac{1}{2}\beta^2\sigma_E^2 - \beta E_0\right), \quad (13)$$

где $\beta = 1/(k_{\text{B}}T)$. Из статистической суммы (13) получаем энтропию:

$$S = -k_{\text{B}}\beta^2 \frac{d\ln Z}{d\beta} = -\frac{1}{2}k_{\text{B}}\beta^2\sigma_E^2. \quad (14)$$

При бесконечной температуре, то есть при $\beta = 0$, экситон равномерно распределен по всем частицам, то есть эффективная доля частиц, доступных для блуждания экситона, равна единице. При переходе от нулевого значения β к некоторому конечному значению эта доля должна измениться в $\exp((S(\beta) - S(0))/k_{\text{B}})$ раз. Отсюда с учетом уравнения (14) получаем, что эффективная доля частиц, доступная для диффузионного блуждания экситона в состоянии равновесия, χ, равна

$$\chi = \exp\left(-\frac{1}{2}\beta^2\sigma_E^2\right). \quad (15)$$

Поясним смысл вычисленной здесь величины χ через понятие количества информации. Пусть число частиц равно $N \gg 1$. Пусть вероятность экситону находиться на i-й частице равна p_i. Количество бит информации, необходимое для задания того, на какой именно частице в данный момент находится экситон, дается формулой Шеннона

$$H = -\sum_{i=1}^{N} p_i \log_2 p_i.$$

Если величину χ определить как $2^H/N$, а вероятности p_i взять в соответствии с распределением Больцмана и формулой (12), то в пределе бесконечного N получится формула (15). Прямые численные расчеты это подтверждают.

Как видно из уравнения (15), с ростом ширины распределения энергий доля частиц, доступных для диффузионного блуждания в состоянии равновесия, быстро стремится к нулю. Отсюда следует, что с ростом ширины распределения энергий быстро растет характеристическое время приближения к равновесному состоянию, τ_∞. Действительно, в трехмерном пространстве среднее расстояние между частицами, между которыми возможен перенос энергии, растет пропорционально $\chi^{-1/3}$. Поскольку по формуле Фёрстера константа скорости переноса обратно пропорциональна шестой степени межчастичного расстояния, то получается, что $\tau_\infty \propto \chi^{-2}$. Отсюда с учетом уравнения (15) получаем:

$$\tau_\infty \propto \exp\left(\beta^2\sigma_E^2\right). \quad (16)$$

В терминах предыдущего раздела формулу (16) можно переписать так:

$$\tau_\infty \propto \exp\left(\frac{\delta\nu_0^2}{k_B T/(hc)}\right). \quad (17)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения спектров поглощения и флуоресценции

Спектры поглощения видимого и ультрафиолетового диапазонов измерялись с помощью спектрофотометра Shimadzu UV3101PC. Стационарные флуоресцентные измерения проводились с помощью спектрофлуориметра Shimadzu RF-6000 с использованием светофильтров, блокирующих нежелательные длины волн, пропускаемые монохроматорами прибора в высших порядках дифракции. Выдаваемые прибором спектры скорректированы на спектральную чувствительность детектирующей системы и на спектр излучения источника возбуждающего света. Номинальные ширины полос пропускания для возбуждения и наблюдения составляли по 5 нм. Оптические плотности на необходимых длинах волн были достаточно малы для избежания нелинейных эффектов и перепоглощения. Все измерения проводились без термостатирования при комнатной температуре в кварцевых кюветах квадратного сечения с оптической длиной пути 1 см.

Измерения кинетик затухания флуоресценции проводили на времяразрешенном спектрофлуориметре “FluoTime 200”, подключенному к счетчику импульсов “PicoHarp 300” (PicoQuant GmbH). В качестве источника возбуждения использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 468 нм. Длительность импульса переходной приборной функции (IRF) на полувысоте не превышала 140 пс. Характерное значение величины дрейфа положения пика IRF за время эксперимента составляло 16 пс. Период следования импульсов был равен 400 нс. Вычисление распределения времен жизни флуоресценции из кинетики спада флуоресценции осуществлялось по методу, описанному в [10], но без регуляризации. Путем регистрации кинетик затухания при различных длинах волн наблюдения были получены времяразрешенные спектры флуоресценции наночастиц. Эти спектры были скорректированы на спектральную чувствительность детектирующей системы путем домножения на специальную корректировочную функцию, полученную путем сопоставления множества спектров флуоресценции, снятых в разное время на спектрофлуориметрах “FluoTime 200” и Shimadzu RF-6000.

Синтез наночастиц InP/ZnS

Для синтеза наночастиц были взяты следующие вещества: безводный хлорид индия (III) (99.995%, Acros Organics), безводный хлорид цинка (98%, Sigma–Aldrich), олеиламин (80–90%, Acros Organics), трис(диметиламино)фосфин (97%, Sigma–Aldrich), 1-додекантиол (98%, Sigma–Aldrich), толуол (99% Sigma–Aldrich).

В заполненный аргоном реактор были внесены 0.16 г $InCl_3$, 0.3 г $ZnCl_2$, 6 мл олеиламина и 4 мл октадецена. Смесь была нагрета на песчаной бане до 200°C и при этой температуре продувалась аргоном в течение 1 ч при перемешивании. Далее реакционная смесь нагревалась до 210°C, после чего вводилось 0.2 мл трис(диметиламино)фосфина, что привело к образованию и последующему росту наночастиц фосфида индия. Через 15 мин в реактор было введено 3 мл додекантиола, что привело к росту тонкой оболочки сульфида цинка. Этот процесс проводился в течение 2 ч при 210°C. Далее производилось охлаждение с помощью ледяной бани и впрыска 12 мл толуола с температурой 0°C.

Сразу после охлаждения проводилась отмывка полученных наночастиц от побочных продуктов и непрореагировавших прекурсоров. Для этого смесь 1 мл реакционного раствора с 1.5 мл метанола центрифугировалась при 3000 об/мин в течение 3 мин. Получавшийся надосадочный раствор сливался. Осадок редиспергировался в 3 мл тетрахлорэтилена и осаждался путем добавления 2.5 мл метанола. После этого раствор центрифугировался при 3000 об/мин в течение 3 мин, надосадочный раствор сливался, осадок высушивался в токе аргона и диспергировался в необходимом объеме растворителя.

Оптическая характеризация наночастиц InP/ZnS

Квантовый выход флуоресценции наночастиц InP/ZnS определялся путем сравнения с раствором нильского красного в ацетонитриле, квантовый выход флуоресценции которого был положен равным 76% [11].

Средний диаметр ядра полученных наночастиц, d, определялся из положения максимума экситонного пика спектра поглощения, λ, по формуле

$$\lambda_{max}/\lambda = 1 + d_0/d, \quad (18)$$

где λ_{max} = 1035 нм и d_0 = 2.414 нм. Формула (18) получена на основе фитинга данных работы [12]; подробности этой процедуры можно посмотреть во вспомогательных материалах работы [13]. Толщина оболочки из ZnS в условиях данного синтеза должна быть пренебрежимо мала.

Коэффициент экстинкции полученных наночастиц определялся по формуле

$$\varepsilon_{350} = k_{350}d^3, \quad (19)$$

где d есть диаметр сферических наночастиц фосфида индия, ε_{350} есть коэффициент экстинкции этих частиц на длине волны 350 нм, k_{350} есть численная константа, равная 37890 см$^{-1}$ М$^{-1}$ нм$^{-3}$. Формула (19) получена на основе фитинга данных работы [14].

Анализ неоднородного уширения синтезированных наночастиц производился путем фитинга экситонного пика матрицы возбуждение–флуоресценция по формуле

$$\mathrm{EEM}(\nu_{ex}, \nu_{em}) \propto \propto \int_{-\infty}^{\infty} f(\nu_{ex} - \Delta\nu)\, g(\nu_{em} - \Delta\nu)\, \rho(\Delta\nu)\, d\Delta\nu, \quad (20)$$

где EEM(ν_{ex}, ν_{em}) есть интенсивность флуоресценции как функция обратной длина волны возбуждения ν_{ex} и обратной длины волны наблюдения ν_{em}, $f(\nu_{ex})$ есть однородная форма линии экситонного пика спектра возбуждения для некоторого размера частиц в пределах распределения, $g(\nu_{em})$ есть однородная форма линии спектра флуоресценции для того же размера частиц, $\rho(\Delta\nu)$ есть распределение положений экситонного пика спектра возбуждения, то есть профиль неоднородного уширения. Подробно процедура фитинга по уравнению (20) описана в работе [15].

Из профиля неоднородного уширения $\rho(\Delta\nu)$ можно вычислить стандартное отклонение положения вершины экситонного пика в спектре поглощения, $\delta\lambda_0$. Это стандартное отклонение путем дифференцирования размерной кривой (18) может быть использовано для вычисления полидисперсности частиц:

$$\frac{\delta d}{d} = \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_{max}}\right)^{-1} \frac{\delta\lambda_0}{\lambda}. \quad (21)$$

Получение нанокластеров и пленок из наночастиц InP/ZnS

Для приготовления нанокластеров наночастиц InP/ZnS был применен метод контролируемого осаждения [16, 17]. Для этого было взято 1.5 мл их раствора в толуоле. К этому раствору небольшими порциями добавлялся ацетонитрил. Ацетонитрил является полярным растворителем, а лигандная оболочка наночастиц является неполярной. Поэтому добавление ацетонитрила увеличивает притяжение между частицами. Это притяжение тем сильнее, чем больше размеры частиц. Поэтому по мере добавления ацетонитрила вначале агрегируют большие частицы в пределах их распределения по размерам. По мере дальнейшего добавления ацетонитрила агрегируют в том числе и малые частицы. Когда было добавлено в сумме 0.8 мл ацетонитрила, в спектре флуоресценции возник интенсивный пик от рэлеевского рассеяния на длине волны возбуждения. Возникновение этого пика говорит о появлении достаточно крупных частиц в растворе. Когда в сумме был добавлен 1 мл ацетонитрила, спектр флуоресценции упал и сдвинулся коротковолновую область. Это обусловлено тем, что большие частицы в пределах распределения по размерам образовали нанокластеры. В нанокластерах FRET с хорошо флуоресцирующих наночастиц на плохо флуоресцирующие наночастицы приводит к падению наблюдаемой интенсивности флуоресценции. Поскольку падение флуоресценции произошло для больших частиц и не произошло для малых, это привело к наблюдаемому сдвигу в коротковолновую область. Когда в сумме было добавлено 1.2 мл ацетонитрила, агрегировали в том числе и малые частицы. В результате за счет того, что FRET происходит быстрее от меньших частиц к большим, чем наоборот, спектр флуоресценции сдвинулся в длинноволновую область. Для большей уверенности в том, что большинство наночастиц агрегировало, суммарное количество добавленного ацетонитрила было доведено до 1.5 мл и раствор выдержан в течение часа. Результирующий спектр флуоресценции нанокластеров показан на рис. 1.

Пленки наночастиц InP/ZnS готовились с помощью “Spincoater model p6700” впрыскиванием раствора наночастиц в толуоле на стеклянную подложку, раскрученную до 600 об/мин.

Динамическое светорассеяние

Измерения гидродинамического диаметра нанокластеров коллоидных квантовых точек проводились на установке Photocor Complex (Photocor Instruments Inc., USA), оборудованной лазером с

длиной волны 690 нм. Измерения проводились в специальной цилиндрической кювете. Для удаления пыли кювета промывалась несколько раз ацетонитрилом, предварительно отфильтрованным через шприцевой фильтр с диаметром пор 450 нм. После этого в промытую кювету вводился отфильтрованный раствор наночастиц в толуоле и ацетонитрил для образования нанокластеров. Образец выдерживался в термостате при 293.15 ± ± 0.1 K в течение часа. Накопление корреляционной функции проводилось порциями по 30 мин, которые затем суммировались с предварительной отбраковкой тех из них, которые были искажены эпизодическим попаданием пыли под луч лазера. Временные точки корреляционной функции были распределены логарифмически равномерно на интервале от 0.17 мкс до 0.094 с (режим “мультитау”). Непосредственными выходными данными с установки Photocor Complex является таблица значений функции $f(\tau) = g_2(\tau) - 1$, где $g_2(\tau)$ есть корреляционная функция второго порядка. Фитинг этой функции осуществлялся по формуле

$$f\left(\tau_i, A_0, A_1, \beta, \langle\Gamma\rangle, \varepsilon\right) = A_0 + \\ + \beta\left(A_1 + (1 - A_1)\,\mathrm{sinhc}\left(\sqrt{3}\langle\Gamma\rangle\tau_i\varepsilon\right)e^{-\langle\Gamma\rangle\tau_i}\right)^2, \quad (22)$$

где τ_i есть узлы сетки, на которой задана функция $f(\tau)$, $\langle\Gamma\rangle$ есть среднее значение скорости спада корреляций, $\mathrm{sinhc}(x) \equiv \mathrm{sh}(x)/x$, ε есть относительное стандартное отклонение скорости спада флуктуаций, равное в конечном итоге полидисперсности диффундирующих частиц, (само распределение скорости спада флуктуаций в описываемой формуле предполагается прямоугольным), β есть фактор когерентности, A_0 есть параметр для коррекции базовой линии, параметр A_1 учитывает возможность искажения корреляционной функции посторонними частицами большого размера. Все перечисленные параметры (кроме узлов сетки) варьировались при фитинге. При фитинге полагалось, что статистическая погрешность измерения точек функции $f(\tau)$ обратно пропорциональна корню из τ. Найденное при фитинге значение $\langle\Gamma\rangle$ использовалось для вычисления среднего коэффициента диффузии нанокластеров $\langle D\rangle$ по формуле $\langle\Gamma\rangle = \langle D\rangle q^2$, где q есть модуль вектора рассеяния, дающийся выражением $q = 4\pi n\sin(\theta/2)/\lambda$, где λ есть длина волны лазера, n есть показатель преломления раствора на длине волны измерения, θ есть угол рассеяния (в нашем случае, 90°). Из найденного среднего коэффициента диффузии по формуле Стокса–Эйнштейна вычислялся средний гидродинамический диаметр нанокластеров. Необходимая для этого вязкость смеси толуола с ацетонитрилом бралась из работы [18].

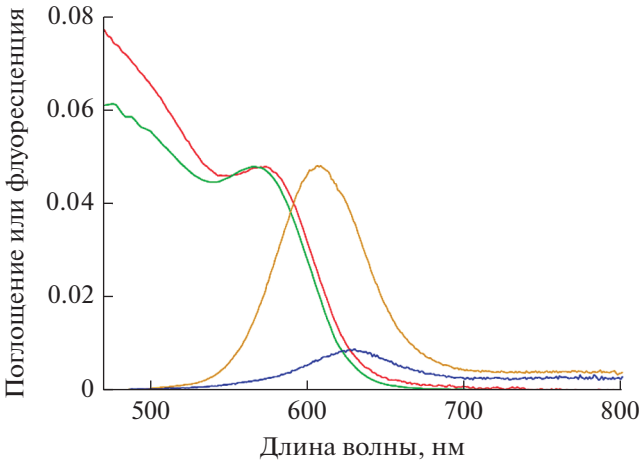

Рис. 1. Спектры наночастиц InP/ZnS: спектр поглощения в толуоле (красная кривая), усредненный по длинам волн наблюдения спектр возбуждения флуоресценции в толуоле (зеленая кривая), отмасштабированный так, чтобы примерно совпадать со спектром поглощения, спектр флуоресценции в толуоле (желтая кривая), спектр флуоресценции через час после добавления к толуольному раствору равного объема ацетонитрила (синяя кривая). Спектр флуоресценции смеси домножен на два и на квадрат отношения коэффициентов преломления смеси и толуола. Спектры флуоресценции сняты при возбуждении на 470 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наночастицы InP/ZnS в толуоле

Красная кривая на рис. 1 показывает спектр поглощения синтезированных наночастиц InP/ZnS. Вершина экситонного пика этого спектра приходится на 571 нм. Отсюда с учетом размерной кривой (18) следует, что средний диаметр частиц равен 3 нм. Зеленая кривая на рис. 1 показывает спектр возбуждения флуоресценции, усредненный по длинам волн наблюдения. Видно, что экситонный пик этого спектра возбуждения немного не совпадает с экситонным пиком спектра поглощения. Скорее всего, это обусловлено небольшой корреляцией между квантовым выходом флуоресценции и размером частиц. При возбуждении на длине волны 500 нм квантовый выход флуоресценции синтезированных наночастиц равен 19%. Ввиду неполного совпадения спектра поглощения с усредненным спектром возбуждения очевидно, что квантовый выход флуоресценции немного зависит от длины волны возбуждения. Желтая кривая показывает спектр флуоресценции синтезированных наночастиц при возбуждении на 470 нм. В целом он имеет обычные для ККТ форму и стоксов сдвиг. Кроме того, в длинноволновой области он имеет хвост, обусловленный, как принято считать, ловушечной флуоресценцией.

На рис. 2 слева показана матрица возбуждение–флуоресценция синтезированных наночастиц InP/ZnS. Фитингом экситонного пика этой матрицы по уравнению (20) были получены однородная форма линии спектра флуоресценции (рис. 3, крас-

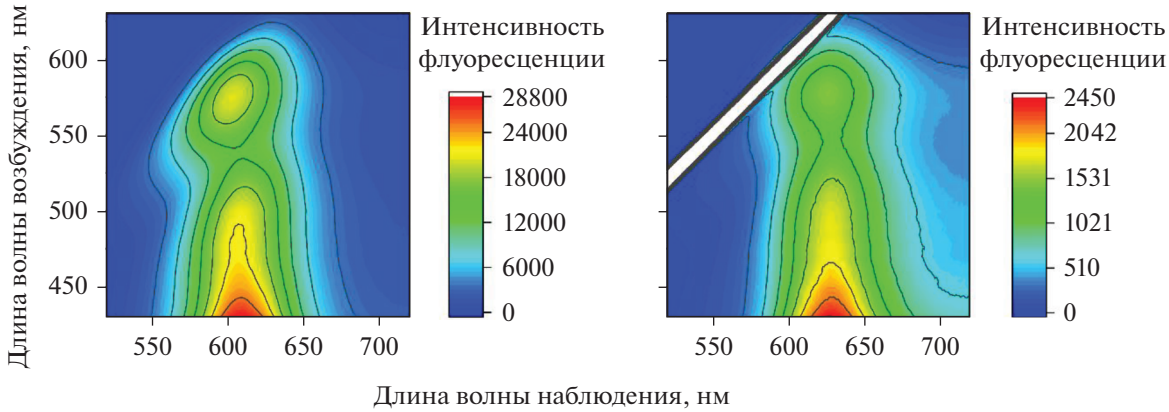

Рис. 2. Матрицы возбуждение–флуоресценция наночастиц InP/ZnS в толуоле (слева) и смеси равных объемов толуола и ацетонитрила (справа).

ная линия), однородная форма линии экситонного пика спектра возбуждения (рис. 3, зеленая линия) и профиль неоднородного уширения (рис. 4, красная линия). Однородная форма линии спектра флуоресценции имеет основной пик примерно гауссовой формы и более пологое крыло со стороны низкоэнергетической части спектра. Фитинг основного пика гауссианом дает стандартное отклонение $\delta\nu$ = 378 см$^{-1}$. Стоксов сдвиг, определенный как разность между положениями максимумов однородных форм линий спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции, равен Δ_{SS} = 621 см$^{-1}$. Заметим, что в гауссовом приближении стоксов сдвиг связан с однородной шириной линии формулой (6). В нашем случае подстановка численных значений в формулу (6) дает расхождение для стоксового сдвига в 11%.

Стандартное отклонение, соответствующее рассчитанному профилю неоднородного уширения, $\delta\nu_0$, равно 831 см$^{-1}$. Из этого значения, с учетом того, что вершина экситонного пика приходится

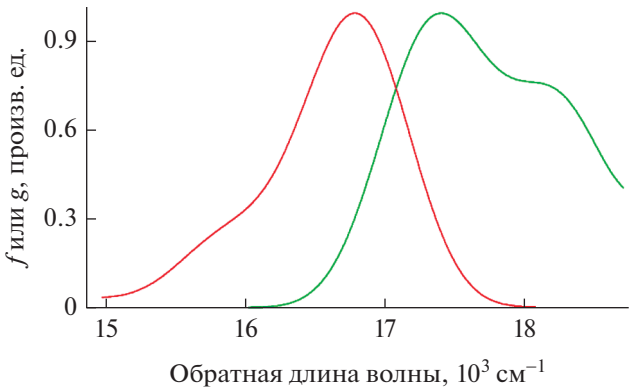

Рис. 3. Однородные формы линии спектров поглощения (зеленая линия) и флуоресценции (красная линия), полученные фитингом экситонного пика матрицы возбуждение–флуоресценция наночастиц InP/ZnS по уравнению (20).

на 571 нм, можно вычислить, что стандартное отклонение длины волны положения экситонного пика индивидуальных частиц, $\delta\lambda_0$, равно 27.1 нм. Подставляя это значение в уравнение (21), получаем, что полидисперсность синтезированных наночастиц равна 11%.

Для синтезированных наночастиц InP/ZnS были сняты кинетики спада флуоресценции при наблюдении на длинах волн от 485 до 720 нм с шагом 5 нм и одинаковым временем накопления. Эти кинетики были просуммированы, а из полученной суммы было вычислено распределение времен жизни флуоресценции (рис. 5). Как обычно для ККТ, это распределение оказалось очень широким. Среднее время прилета фотонов после импульсного возбуждения составило 58 нс.

Из зарегистрированых кинетик спада флуоресценции был построен времяразрешенный спектр флуоресценции (рис. 6а). Этот спектр немного искажен из-за конечной ширины переходной приборной функции (IRF), конечного уровня темновых отсчетов детектора, конечности количества зарегистрированных событий срабатывания детектора и зависимости чувствительности детектора от длины волны наблюдения. После устранения всех этих искажений путем соответствующей обработки данных были построены скорректированные времяразрешенные спектры флуоресценции. На основе этих спектров была построена зависимость положения пика спектра флуоресценции от времени после импульсного возбуждения (рис. 7, синяя кривая). Из рисунка следует, что эта зависимость является с хорошей точностью прямой линией с наклоном 0.061 нм/нс. Эта линейность согласуется с уравнением (1), хотя оно было выведено в предположении малости ширины распределения времен жизни флуоресценции, чего в нашем случае не имеет места. Полагая грубо в качестве оценки, что стандартное отклонение распределения времен жизни $\sigma(\tau)$ равно среднему времени, $\langle\tau\rangle$ = 58 нс, и учитывая, что $\delta\lambda_0$ = 27.1 нм, из уравнения (2) получаем что

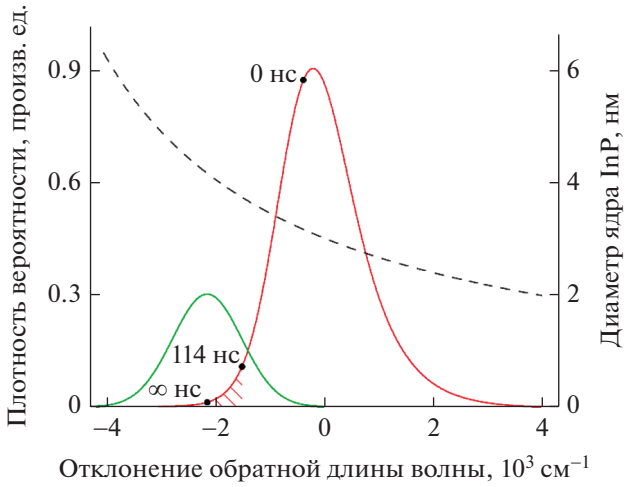

Рис. 4. Профиль неоднородного уширения (красная линия) наночастиц InP/ZnS, полученный фитингом экситонного пика матрицы возбуждение–флуоресценция наночастиц InP/ZnS по уравнению (20). Зеленая линия показывает распределение экситона по положению экситонного пика той частицы, на которой он находится в гипотетическом состоянии установления полного теплового равновесия. Штриховка под красной кривой схематически показывает эффективную долю частиц, на которых может находиться экситон в состоянии теплового равновесия. Черные точки показывают среднее отклонение энергии экситона в различные моменты времени: сразу после импульсного возбуждения ансамбля наночастиц, через 114 нс после возбуждения для случая нанокластеров и в гипотетическом состоянии теплового равновесия. Штриховая линия показывает диаметр ядра InP как функцию отклонения обратной длины волны положения экситонного пика от ее среднего значения для рассматриваемого ансамбля наночастиц.

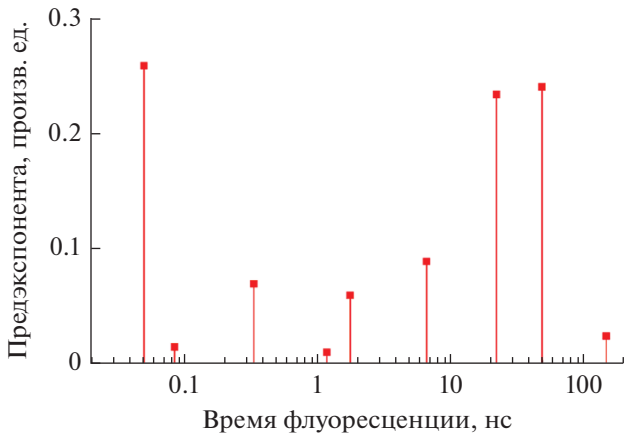

Рис. 5. Распределение времен жизни флуоресценции синтезированных наночастиц InP/ZnS в толуоле, полученное фитингом суммы кинетик спада флуоресценции в интервале длин волн от 485 до 720 нм с шагом 5 нм (рис. 6а). Дискретность приводимого распределения не является реальной, а обусловлена математической некорректностью решаемой обратной задачи.

коэффициент корреляции между временем жизни и положением экситонного пика в спектре поглощения равен 0.13.

Нанокластеры наночастиц InP/ZnS в смеси толуола и ацетонитрила

Из синтезированных наночастиц InP/ZnS методом контролируемого осаждения были приготовлены нанокластеры в смеси толуола с ацетонитрилом. Гидродинамический диаметр, полученный методом динамического светорассеяния, составил 56 нм. Соответствующая корреляционная функция и ее фитинг по уравнению (22) показаны на рис. 8. Параметр ε в этом уравнении получился равным 0.45. По своему смыслу он примерно равен полидисперсности рассеивающих частиц.

При образовании нанокластеров спектр флуоресценции сдвинулся в длинноволновую область на 21 нм (547 см$^{-1}$), а интенсивность флуоресценции в пике спектра изменилась, с учетом разбавления и изменения коэффициента преломления раствора, в 0.178 раза (рис. 1, синяя кривая). Эти изменения представляется интересным проанализировать в рамках модели безызлучательного переноса энергии, предложенной в работе [8]. В этой модели все спектры рассматриваются в гауссовом приближении, также как и неоднородное уширение. Модель позволяет по заданным однородной ширине линии, неоднородному уширению, доле флуоресцирующих частиц в ансамбле (в контексте блинкинга), количеству ближайших соседей частицы в плотноупакованной фазе, константе скорости фёрстеровского переноса между частицами одного размера и излучательной константе рассчитать сдвиг и падение спектра флуоресценции при агрегации. Модель также можно применять в обратную сторону: по экспериментально известным спектральным изменениям при агрегации искать параметры частиц и переноса энергии. В модели не учитывается пространственная упаковка частиц.

Формулы модели записаны в обезразмеренном виде: ширины спектров берутся в виде стандартных отклонений соответствующих гауссианов и делятся на стандартное отклонение однородной ширины спектра флуоресценции $\delta\nu$. Константа скорости переноса между частицами одного размера тоже обезразмеривается: вместо нее берется безразмерное произведение

$$a_0 = N_{\text{eff}}\tau_{\text{r}}\omega_0, \tag{23}$$

где N_{eff} есть среднее эффективное количество ближайших соседей вблизи частицы в плотноупакованной фазе (пленке или нанокластере), τ_{r} есть излучательное время свободных частиц (считаем, что частицы есть только двух сортов: с некоторым конечным квантовым выходом и с квантовым выходом ноль), ω_0 есть константа скорости переноса между частицами одного размера. Таким образом,

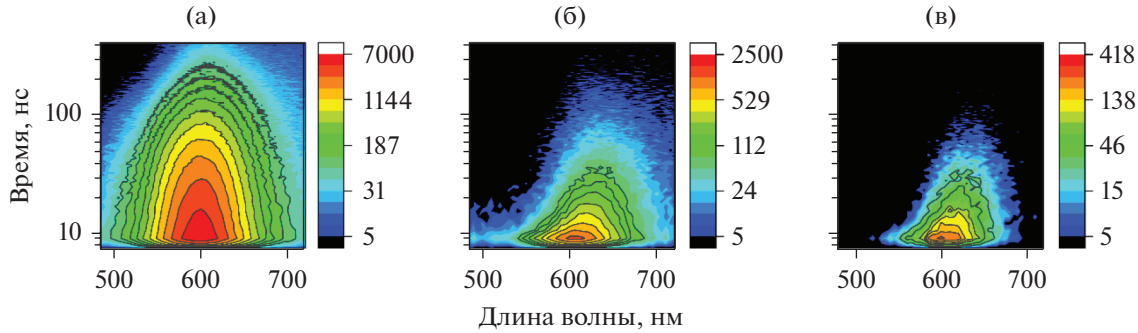

Рис. 6. Зависимости интенсивности флуоресценции от длины волны наблюдения и времени после импульсного возбуждения на длине волны 468 нм для трех образцов на основе наночастиц InP/ZnS: раствор в толуоле (а), раствор в смеси равных объемов толуола и ацетонитрила (б) и пленка на стеклянной подложке (в). По шкале высот в логарифмическом масштабе отложено количество срабатываний фотоэлектронного умножителя за время, равное ширине одной ячейки гистограммы времен прилета фотонов (8 пс). Данные приведены без какой-либо коррекции.

непосредственными входными параметрами теории являются следующие обезразмеренные величины: стоксов сдвиг для ансамбля свободных частиц $\Delta_{SS}/\delta\nu$, неоднородное уширение $\delta\nu_0/\delta\nu$, доля флуоресцирующих частиц в ансамбле f_{ON} и мера эффективности FRET a_0. Выходными параметрами теории являются обезразмеренный стоксов сдвиг ансамбля плотноупакованных частиц $\Delta_{SS,\,cluster}/\delta\nu$ и отношение квантовых выходов флуоресценции плотноупакованных и неагрегированных частиц $QY_{cluster}/QY_0$.

В нашем случае представленные выше экспериментальные данные позволяют сразу записать следующие величины: $\Delta_{SS}/\delta\nu = 1.64$, $\delta\nu_0/\delta\nu = 2.2$, $\Delta_{SS,\,cluster}/\delta\nu = 3.1$, $QY_{cluster}/QY_0 = 0.178$. Из этих величин на основе описанной модели можно вычислить, что $f_{ON} = 0.18$ и $a_0 = 11$. Значение $a_0 = 11$ означает, что когда некоторая возбужденная частица контактирует лишь с частицами того же размера, то константа скорости FRET с нее на все эти частицы, вместе взятые, в 11 раз больше излучательной константы.

Как и для неагрегированных ККТ, для нанокластеров были измерены кинетики спада люминесценции на множестве длин волн в пределах полосы испускания. Полученный на их основе времяразрешенный спектр показан на рис. 6б. На основе этого времяразрешенного спектра была построена зависимость положения пика спектра люминесценции от времени после возбуждения (рис. 7, красная линия). Эта кривая демонстрирует быстрый сдвиг спектра в начале процесса и его по-

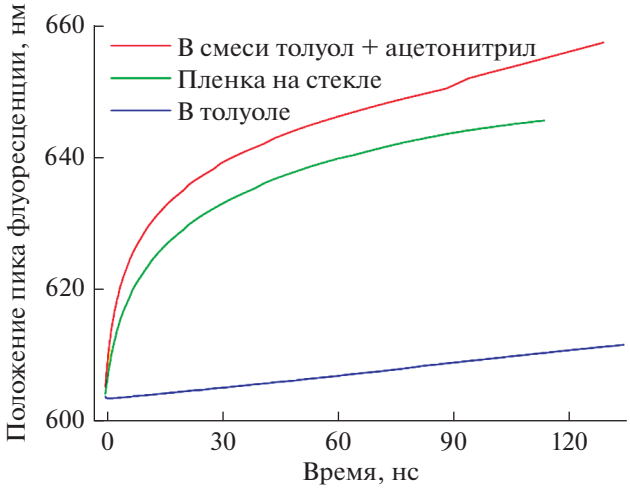

Рис. 7. Кинетики положения пика спектра флуоресценции после импульсного возбуждения на длине волны 468 нм для трех образцов на основе наночастиц InP/ZnS: раствор в толуоле (нижняя линия), раствор в смеси равных объемов толуола и ацетонитрила (верхняя линия) и пленка на стеклянной подложке (средняя линия). Кинетики построены на основе данных рис. 6 с использованием деконволюции с переходной приборной функцией (IRF) и коррекцией на зависимость чувствительности детектора от длины волны.

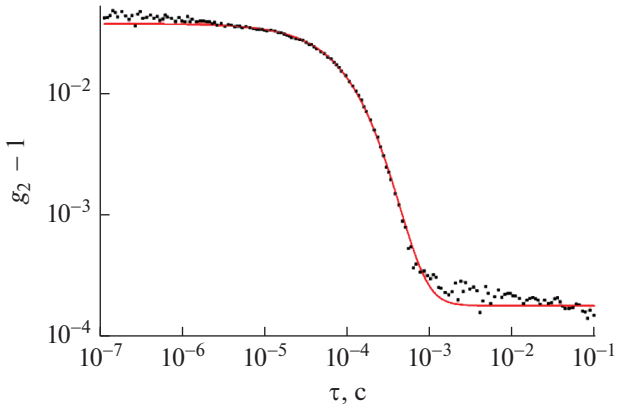

Рис. 8. Экспериментальная корреляционная функция интенсивности рассеяния света, полученная в эксперименте по динамическому светорассеянию на нанокластерах наночастиц InP/ZnS в смеси толуола с ацетонитрилом (черные точки) и приближение этой функции по уравнению (22) со следующими параметрами: $A_0 = (1.74 \pm 0.55) \times 10^{-4}$, $\langle\Gamma\rangle = 5829 \pm 240$ с$^{-1}$, $\beta = 0.0371 \pm 0.0002$, $\varepsilon = 0.45 \pm 0.09$.

степенное замедление без признаков выхода на какое-либо стационарное значение. Производная этой кривой при нулевом времени равна 6.5 нм/нс в шкале длин волн и -178 см$^{-1}$/нс в шкале обратных длин волн. Из этой производной по уравнению (11) с учетом найденных выше значений Δ_{SS}, $\delta\nu$ и $\delta\nu_0$ можно получить, что

$$(1 + f_{ON})\, N_{eff}\omega_0 = 1.05 \text{ нс}^{-1}. \qquad (24)$$

Заметим, что величины f_{ON} и a_0, полученные из рассмотрения стационарного спектра флуоресценции, и произведение $(1 + f_{ON})N_{eff}\omega_0$, полученное из времяразрешенного спектра при $t = 0$, нельзя сравнивать напрямую с помощью равенства (23). Во-первых, дело в том, что в случае стационарного спектра величина f_{ON} является некоторой эффективной долей флуоресцирующих частиц, согласно которой, флуоресцирующими являются лишь те частицы, у которых время жизни близко к излучательному, которое имеет порядок 50 нс, или больше него. В этой ситуации f_{ON} должно быть близко к квантовому выходу флуоресценции, то есть к 19% в нашем случае, что, как видно, действительно выполняется. В случае же времяразрешеного спектра под f_{ON} надо понимать долю таких частиц, флуоресценция которых в принципе детектируема во времяразрешенном эксперименте. Очевидно, что такая доля f_{ON} больше, чем эффективная доля f_{ON} для стационарного спектра флуоресценции. К счастью, при любой доле f_{ON} множитель $1 + f_{ON}$ лежит в интервале от 1 до 2 и, таким образом, сильно меняться не может. Во-вторых, сравнение затруднено тем, что излучательное время τ_r, строго говоря, неизвестно. Если предположить, что τ_r = 50 нс и $f_{ON} = 0.5$, то из равенств (23) и (24) будет следовать $a_0 = 35$. Это значение получилось настолько больше значения $a_0 = 11$, полученного выше из стационарного спектра флуоресценции, что это расхождение нельзя списать на неопределенность в величинах τ_r и f_{ON}. Основным вкладом в это расхождение видится следующее. В модели, использованной для анализа экспериментальных данных, предполагается, что константы скорости FRET определяются только спектрами частиц. В действительности же эти константы скоростей могут иметь некоторую дисперсию, обусловленную другими факторами помимо спектров. Например, могут иметь место неоднородность расстояния между контактирующими частицами или неопределенность в ориентационном факторе. Наличие такой неопределенности приводит к тому, что в начальный момент перенос энергии происходит преимущественно между теми частицами, для которых константы FRET выше, а на более поздних временах становится заметен вклад от переноса с меньшими константами скоростей. Другой фактор, приводящий к расхождению, заключается в том, что реальное замедление сдвига спектра с течением времени ниже того, которое предсказывается моделью. Дело в том, что модель не учитывает пространственную упаковку частиц: в реальности при блуждании по частицам экситон может попадать в энергетические ловушки: ситуацию, когда все соседние частицы имеют более коротковолновые спектры, а в модели, по сути, все частицы взаимодействуют со всеми, из-за чего энергетические ловушки невозможны. Однако заметим, что формула (11) получена для момента времени сразу после возбуждения, когда попадание экситона в энергетические ловушки еще не актуально. Таким образом, эта формула имеет более широкую применимость, чем модель, в рамках которой она выведена.

На больших временах кинетика положения пика времяразрешенного спектра флуоресценции нанокластеров существенно замедляется: зависимости становятся примерно прямыми линиями, если по оси абсцисс отложить логарифм времени. Это вполне ожидаемо с учетом того, что по мере уменьшения энергии экситона уменьшаются константы его переноса на другие частицы. В соответствии с формулой (17), при достижении равновесия (если бы оно было возможно) характеристическое время релаксации для наших нанокластеров было бы примерно в $\exp(831^2/207.22^2) \approx 10^7$ раз больше характерного времени релаксации в начале кинетики, которое имеет порядок нескольких наносекунд. Таким образом, финальное время релаксации настолько велико, что о реальном достижении экситоном равновесного распределения по частицам нанокластера речи идти не может.

Тем не менее интересно проверить, в какой степени все-таки за доступное в эксперименте время наблюдения (в нашем случае, чуть более 100 нс после возбуждения) происходит приближение к равновесному состоянию. На рис. 4 красной линией показано, как говорилось выше, распределение положения максимума экситонного пика изучаемых ККТ. Эту кривую также можно считать доступным энергетическим спектром для экситонов. Зеленой кривой на этом рисунке показано гипотетическое равновесное распределение экситона по энергиям, вычисленное на основе красной кривой с использованием распределения Больцмана (точнее, вместо этой красной кривой был взят фитинг ее левого крыла гауссовой функцией). Штриховкой под красной кривой схематически показана доля частиц, эффективно доступных для экситона в состоянии равновесия в соответствии с уравнением (15). На красной кривой отмечено три точки, соответствующие положению пика спектра в различные моменты времени после импульсного возбуждения: 0, 114 нс и при бесконечном времени. Первые две точки являются экспериментальными, последняя – гипотетической. При построении этих точек было учтено, что во времяразрешенном эксперименте частицы возбуждались не вполне равномерно, так как согласно уравнению (19) коэффициент экстинкции зависит от размера частиц, а размер частиц, есте-

ственно, связан с положением экситонного пика (рис. 4, штриховая черная кривая). Из положения поставленных точек можно заключить, что за время 114 нс после возбуждения экситон успевает пройти примерно 63% пути до гипотетического равновесного состояния.

Пленка наночастиц InP/ZnS на стеклянной подложке

Измерения, проведенные на нанокластерах наночастиц InP/ZnS, были частично проведены и на пленке этих наночастиц на стеклянной подложке. Оптическая плотность этой пленки на длине волны 350 нм составила 0.06. С учетом известного коэффициента экстинкции, уравнение (19), предполагая, что плотность упаковки равна 0.6, а длина органических лигандов равна 1 нм, можно вычислить, что толщина пленки составляет примерно 40 нм. На рис. 6в показан времяразрешенный спектр флуоресценции этой пленки после импульсного возбуждения. Визуально он мало отличается от аналогичного времяразрешенного спектра нанокластеров (рис. 6б). На рис. 7 зеленой кривой показана кинетика положения пика времяразрешенного спектра флуоресценции после импульсного возбуждения. Видно, что она немного медленнее аналогичной кинетики для нанокластеров, но в целом довольно похожа на нее. Таким образом, можно сказать, что перенос энергии в нанокластерах и в пленках происходит примерно с одинаковыми параметрами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

После импульсного возбуждения ансамбля плотноупакованных коллоидных квантовых точек коротковолновым светом начинается процесс блуждания экситонов по отдельным наночастицам – преимущественно в направлении уменьшения энергии. Экспериментально это проявляется как постепенный сдвиг времяразрешенного спектра флуоресценции в длинноволновую область. Начальный участок кинетики является довольно быстрым, но с течением времени кинетика сильно замедляется, становясь логарифмической по времени. В данной работе теоретически получены формулы, позволяющие оценить характерное время процесса в момент сразу после импульсного возбуждения и в гипотетическом пределе установления равновесного больцмановского распределения вероятностей найти экситон на той или иной частице. Эти результаты были апробированы на коллоидных нанокластерах наночастиц фосфида индия с тонкой оболочкой сульфида цинка. Для этих нанокластеров оказалось, что кинетика приближения к равновесному распределению экситонов настолько сильно замедляется со временем, что фактически равновесное распределение невозможно. Экспериментальные данные по альтернативной реализации плотноупакованного ансамбля наночастиц – тонкой пленке на стеклянной подложке – показали результаты, близкие к таковым для нанокластеров.

ВКЛАД АВТОРОВ

Д.Н. Певцов: синтез, отмывка и первичная характеризация наночастиц. Д.К. Юлдашева и А.В. Гадомская: приготовление из наночастиц нанокластеров и пленок, измерение их оптических свойств. С.А. Товстун: теория.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 21-73-20245).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kagan C.R., Lifshitz E., Sargent E.H., Talapin D.V.* // Science. 2016. V. 353. P. 885.
2. *Lee E.M.Y., Tisdale W.A., Willard A.P.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2018. V. 36. 068501.
3. *Akselrod G.M., Prins F., Poulikakos L.V., Lee E.M.Y., Weidman M.C., Mork A.J., Willard A.P., Bulović V., Tisdale W.A.* // Nano Lett. 2014. V. 14. P. 3556.
4. *Poulikakos L.V., Prins F., Tisdale W.A.* // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. P. 7894.
5. *Miyazaki J., Kinoshita S.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. 035303.
6. *Miyazaki J., Kinoshita S.* // J. Phys. Soc. Japan. 2012. V. 81. 074708.
7. *Thuy U.T.D., Thuy P.T., Liem N.Q., Li L., Reiss P.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. 073102.
8. *Товстун С.А., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. С. 394. [English version: *Tovstun S.A., Razumov V.F.* // High Energy Chemistry. 2015. V. 49. P. 352].
9. *Tovstun S.A., Razumov V.F.* // J. Nanopart. Res. 2017. V. 19. 8.
10. *Товстун С.А.* // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. С. 345. [English version: *Tovstun S.A.* // High Energy Chem. 2016. V. 50. P. 327].
11. *Kawski A., Kukliński B., Bojarski P.* // Chem. Phys. 2009. V. 359. P. 58.
12. *Mićić O.I., Ahrenkiel S.P., Nozik A.J.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 78. P. 4022.
13. *Martyanov T.P., Tovstun S.A., Vasil'ev S.G., Martyanova E.G., Spirin M.G., Kozlov A.V., Klimenko L.S., Brichkin S.B., Razumov V.F.* // J. Nanopart. Res. 2022. V. 24. 129.
14. *Talapin D.V., Gaponik N., Borchert H., Rogach A.L., Haase M., Weller H.* // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 12659.
15. *Tovstun S.A., Ivanchikhina A.V., Spirin M.G., Martyanova E.G., Razumov V.F.* // J. Chem. Phys. 2020. V. 153. 084108.
16. *Yu M., Van Orden A.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 97. 237402.
17. *Бричкин С.Б., Товстун С.А., Спирин М.Г., Разумов В.Ф.* // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 497. [English version: *Brichkin S.B., Tovstun S.A., Spirin M.G., Razumov V.F.* // High Energy Chemistry. 2017. V. 51. P. 455].
18. *Ritzoulis G., Papadopoulos N., Jannakoudakis D.* // J. Chem. Eng. Data. 1986, V. 31. P. 146.